

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-190976

(P2003-190976A)

(43) 公開日 平成15年7月8日(2003.7.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル*(参考)
C 0 2 F 1/78	Z A B	C 0 2 F 1/78	4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/02	5 0 0	B 0 1 D 61/02	4 D 0 3 7
B 0 1 J 27/053		B 0 1 J 27/053	M 4 D 0 5 0
C 0 2 F 1/32		C 0 2 F 1/32	4 G 0 6 9
1/44		1/44	F
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-396482(P2001-396482)

(22) 出願日 平成13年12月27日(2001.12.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 高木 健太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 峯岸 進一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 辺見 昌弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

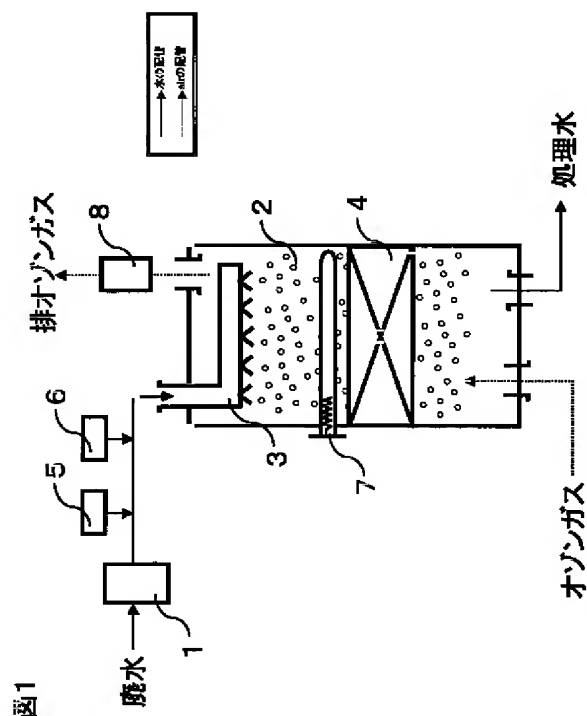
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃水処理装置および方法

(57) 【要約】

【課題】 廃水とオゾン化空気の接触効率を高め、廃水の反応槽内の滞留時間の短縮と、 $O_3$ /酸化剤/金属元素を組み合わせた促進酸化処理により処理水のダイオキシン類を放流可能な濃度に下げることが可能な廃水処理装置および方法を提供する。

【解決手段】 廃水に、酸化剤を添加する手段、および該廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段を具備する廃水処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃水に酸化剤を添加する手段および廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段を具備する廃水処理装置。

【請求項2】 廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段および廃水に紫外線を照射する手段を具備する廃水処理装置。

【請求項3】 促進酸化雰囲気を高める金属触媒を用いる請求項1または2に記載の廃水処理装置。

【請求項4】 促進酸化雰囲気を高める金属触媒が金属元素を含む化合物であり、該化合物の水溶液を供給する手段を具備する請求項3に記載の廃水処理装置。

【請求項5】 廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段が、液分散型ガス吸収装置である請求項1ないし4のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項6】 オゾンを含む気体と分散された廃水が向流で接触する請求項1ないし5のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項7】 酸化剤が過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過酸、過硫酸、ヒドロペルオキシドおよびキノン類からなる群から選ばれた1つ以上の化合物である請求項1ないし6のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項8】 廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段の前段に、前処理手段を具備する請求項1ないし7のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項9】 廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段の前段に、廃水を濃縮する手段を具備する請求項1ないし8のいずれかに記載の廃水処理装置。

【請求項10】 酸化剤を添加した廃水を、または、廃水と酸化剤とを同時に、オゾンを含む気体中に分散させる廃水処理方法。

【請求項11】 廃水をオゾンを含む気体中に分散させるとともに、該分散させた廃水に紫外線を照射する廃水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、廃水に含まれる有害物質、特にダイオキシンなどの難分解性物質を効率的に分解する廃水処理装置および方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 わが国では近年、強い酸化力を持つオゾンを利用した水処理の研究や開発が注目されるようになった。オゾンを用いる廃水処理に利用する主な目的としては、1. 臭気の除去、2. 色度の除去、3. 有機物の除去、4. 鉄・マンガン等の除去、5. フェノールの除去、6. ABS等のクロロホルム抽出可能な物質の大幅な減少、7. 病原性細菌の殺菌およびウイルスの不活性化等が挙げられる。しかしオゾン処理による水質改善の優れた効果を認めながらも、積極的な導入計画は停滞気味

で、その理由として消費電力の大きいことや、運転管理の難しさなどが挙げられていた。

【0003】 従来のオゾンによる廃水処理方法は、反応槽内の水中にオゾン化空気を多くの細かい気泡として散気し、廃水とオゾン化空気の接触を図るものである。しかしオゾンは水への溶解度が低いため極めて水に溶解しにくいという、水中に気泡として散気するだけでは気泡の表面積が小さいことから、気液の接触面積も小さくなり、従ってオゾンの利用効率が低い等の問題があった。

【0004】 より効果的に廃水中の有機物質を分解するために、 $O_3/UV$ 処理、 $O_3/H_2O_2$ 処理、 $O_3/UV/H_2O_2$ 処理のようなオゾン処理とその他の方法の組み合わせによる促進酸化処理技術も開発されてきているが、このような方法でも反応槽内の水中にオゾン化空気を多くの細かい気泡として散気するという点で、オゾンを有効に活用しているとは言い難く、消費エネルギーが大きい処理方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のオゾンを用いた廃水処理法では、オゾンと廃水の接触効率が悪い。そのため廃水中のダイオキシン類の分解が効率的でなく、エネルギーを多く消費し、装置もコンパクトではなかった。本発明は上記の課題を解決せんとするものであり、難分解性の有害物質を効率的に分解する装置および方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、「廃水に酸化剤を添加する手段および廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段を具備する廃水処理装置」、「廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段および廃水に紫外線を照射する手段を具備する廃水処理装置」、「酸化剤を添加した廃水を、または、廃水と酸化剤とを同時に、オゾンを含む気体中に分散させる廃水処理方法」、「廃水をオゾンを含む気体中に分散させるとともに、該分散させた廃水に紫外線を照射する廃水処理方法」からなるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明ではオゾンを含む気体中に廃水を分散させる。分散の形態は、後述のようにいろいろあり、特に限定されないが、オゾンを含む気体中に廃水を分散させることにより、廃水中にオゾンを気泡として散気する方法より、気液の接触面積を大きくし、効率よく難分解性の有害物質を分解することができる。

【0008】 以下、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態について具体的に説明する。図1に本発明の廃水処理装置の一例を示す。

【0009】 図1に示された廃水処理装置において、廃水をオゾンを含む気体中に分散する手段（以下、反応塔と呼ぶ）は、スプレーノズル3およびオゾンガスの

送入口および排出口を有する。

【0010】ダイオキシン等の難分解性物質を含有する廃水は、反応塔2に導かれスプレーノズル3により分散されてオゾンガスを含有する気体と気液接触する。この際、酸化剤添加手段5から酸化剤が添加され、オゾンと酸化剤が反応して促進酸化雰囲気を形成し、難分解性物質を効率的に分解する。

【0011】ここで難分解性物質とは、化学的に安定で動物の生体内に取り込まれた場合に催奇形性、発ガン性、免疫毒性があり、また本来その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質と定義される物質であり、例えばダイオキシン類であるポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ポリ塩化ジベンゾパラジオキサン(PCDD)、ポリ塩化ビフェニルや、内分泌攪乱化学物質として疑われている農薬、殺菌剤、染料、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられる。特にVOC(揮発性有機化合物)であるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに対しては効果が高く本発明の装置の適用に好適である。

【0012】酸化剤添加手段は、反応塔に廃水を供給する前段で、または反応塔の中に廃水と同時に酸化剤を供給する。本発明における酸化剤とは、酸化能力を持ったオゾン以外の物質で、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過酸、過硫酸、ヒドロペルオキシド、キノン類等の水中で分解した際にヒドロキシルラジカルを発生可能な物質の水溶液が好ましく用いることができる。なかでも過酸化水素が最も好ましい。

【0013】また、反応を促進させるために反応塔内にUVランプ7等の紫外線照射手段を設けることも好ましく採用できる。 $O_3$ は波長200nmから300nmの紫外域に大きな吸収係数を持ち、 $O_3$ 単独で用いるよりも特定波長域の紫外線と併用することにより著しい酸化力が引き出せる。特に $O_3$ 分解のための光吸収の係数は240から260nmで最大となるため、本発明では波長253.7nmの光を放出する低压水銀ランプを用いることが好ましく採用できる。UVランプ7を設置する位置は、分散された廃水に紫外線を照射できる位置であればよい。

【0014】酸化剤添加手段および紫外線照射手段は、どちらか一方のみを設置してもよいが、両方を設けた方が、より分解効果が高い。

【0015】本発明におけるオゾンを含む気体とはオゾンを1000ppm以上好ましくは5000ppm以上の気体のことである。このとき温度30℃以下、圧力0.2MPa以上であることが好ましい。オゾンの生成方法には、紫外線照射法、水電解法、無声放電法などがあるが、消費電力、発生オゾン濃度、装置の小型化が優れた無声放電法で行うことが好ましい。これは、一対の電極間に絶縁物を挿入し、乾燥させた空気または酸素を流し、数千から1万数千ボルトの交流電圧を加え放電

空気中の酸素からオゾンを発生させる方法である。発生させたオゾンは反応塔下方より送入して、廃水と向流接触させることが好ましい。

【0016】本発明の反応塔2は、効率よく気液接触ができれば良いが、液分散型ガス吸収装置が好ましい。例えばスプレー塔、濡れ壁塔、充填塔、スクラバー、ディスク塔、液注塔、連球塔、円盤回転式吸収装置、充填物流動層吸収装置、遠心式吸収装置等が採用できる。いずれの装置も向流接触であり並流に比べオゾンと液の接触効率がよい。ここでスプレー塔とはスプレーノズル3を一定間隔で、複数段配置した構造で、気体をスプレーノズル3で微細化した液体と接触させる装置である。濡れ壁塔とは垂直円管の内壁に沿って液体を液膜状で流し、管中央部を流れる気体と接触させる装置である。また、充填塔とは各種充填材4を使用した反応塔で、充填層部で上方より供液された液体と、下方より送入した気体が向流接触する装置である。充填材4にはラシヒリング、レッシングリング、ベルルサドル、インタロックサドル、テラレットパッキング、ボールリングなどがあるが、本発明においてはいずれの充填材でもよい。しかし、オゾンは腐食性が強いので充填材4には耐食性の素材を使うことが好ましく、その素材にはポリ塩化ビニル、テフロン(登録商標)、ガラス、コンクリート、ステンレス鋼などがある。

【0017】また反応塔内で促進酸化雰囲気高めめるために金属触媒を用いることが好ましく採用できる。中でもFe、Mn、Co、Ni、Cu、Pt等の遷移金属元素を触媒として用いることが好ましい。金属触媒を用いる方法はどのような方法でも良いが、例えば充填層の充填材4にこれらの金属を用いる方法や、これらの金属元素を含む化合物の水溶液を反応塔に供給する方法などが好ましく採用できる。金属元素を含む化合物としては、酸化物、硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が挙げられる。金属元素を含む化合物の水溶液を反応塔に供給する方法としては、反応塔に廃水を供給する前段で供給しても良いし、反応塔の中に廃水と同時に供給してもよい。

【0018】本発明で対象とする廃水は、工業排水、都市下水、ゴミ処理場の浸出水などいずれでも良いが、難分解性物質以外の濁質成分を多く含む場合には、反応塔の前段に濁質を除去する前処理手段を設けることが、分解効率を高め、副生成物の生成を抑制でき、反応塔の清掃などのメンテナンスが軽減でき好ましい。但し濁質成分に吸着する難分解性物質の場合は、その処理について別途考慮する必要がある。

【0019】ここで、前処理には、凝集沈殿、砂ろ過、凝集ろ過、保安フィルター、膜ろ過などが適用できるが、特に平均孔径3nm～10μmの分離膜を用いた分離膜モジュールを用いてろ過することが好ましく採用できる。ここで分離膜とは、廃水中の濁質を除去できる膜

で本発明においては膜透過水濁度が1度以下であるものが好ましい。濁度とは水に浮遊する微小粒子を濁りの程度で表したもので、カオリン1gを濁りのない水1lに懸濁させたものを1000度としている。

【0020】分離膜の孔径( $R_p$ :m)は、膜透過速度( $J_v$ : $m^3/(m^2 \cdot s)$ )および透過膜による圧力差( $\Delta P$ :Pa)から(1)式により膜の透水性( $L_p$ : $m^3/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ )を求め、算出した膜の透水性を用いて(2)式から算出できる。ただし、 $H$ :膜含水率、 $L$ :膜の厚さ(m)、 $\eta$ :水の粘度(Pa $\cdot$ s)とする。

【0021】

$$J_v = L_p \times \Delta P \quad (1)$$

$$L_p = (H/L) \times R_p \times 2 / (8 \times \eta) \quad (2)$$

さらに、分離膜の素材には、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフッ化ビニリデン、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどや、セラミック等の無機素材を挙げることができる。いずれの素材も適用できるが親水性のポリアクリロニトリル、酢酸セルロースは、汚れにくく洗浄回復性が高いため好ましい。また、耐薬品性の高いポリフッ化ビニリデンも好ましく採用できる。

【0022】分離膜モジュールとしては、中空糸膜や管状膜のモジュールや、平膜をプレートアンドフレーム式またはスパイラル式にモジュール化したもの、回転円盤上に平膜を設置した回転円盤式の平膜モジュールなどを用いることができる。中でも、装置単位容積あたりの有効膜面積が大きい中空糸膜を用いた中空糸膜モジュールや、分離膜表面の洗浄性が高いプレートアンドフレーム式または回転円盤式の平膜モジュールが好ましい。

【0023】また、反応塔の前段に、廃水を濃縮する手段を設け、廃水中の難分解性物質を濃縮してから分解処理することも、分解効率を高める観点から好ましく採用できる。排水中に濁質成分を多く含む場合には、廃水を濃縮する手段は、前記の前処理手段の後に設けることが好ましい。

【0024】廃水を濃縮する手段としては、逆浸透膜を用いたモジュールが好ましく用いられる。ここで逆浸透膜とは、イオンレベルの不純物を分離できる膜で、本発明においては $Mg^{2+}$ などの二価のイオンの阻止率が高めればよい。その素材には酢酸セルロースやポリアミドがあり、これらの膜素材がいずれも適用できる。本発明においてはダイオキシン生成の前駆体となる有機塩素化合物の除去率が90%以上であるものが好ましく、より好ましくは95%以上である。逆浸透膜モジュールはいずれの形態でもよいがスパイラル型が一般的であり好ましい。

【0025】反応塔下部に落下した液体は処理水としてそのまま自然界に放流または空調の冷却水、散水などに

再利用しても構わない。処理水中に残留したオゾンは光、水分等により容易に酸素に分解するため問題ない。

【0026】また排出された排ガス中のオゾンは排オゾン処理装置8で分解処理することが好ましい。排オゾン処理には、活性炭吸着分解法、加熱分解法、薬液洗浄法、触媒接触法、土壌接触法等があるが、本発明ではいずれの処理方法でも良い。

【0027】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0028】

【実施例】実施例1

運転を実施した廃水分解装置装置を図2に示す。廃水は前処理として平均孔径10nmポリアクリロニトリル製分離膜11に加圧供給され、濁質成分を除去した後反応塔2に流入させた。反応塔2には廃水の他に酸化剤を酸化剤注入口5から、反応を促進させるための金属触媒水溶液を触媒注入口6からそれぞれ流入させた。反応塔内にはUVランプ7( $\lambda=253.7$ nm)を設置した。今回、酸化剤として過酸化水素を、金属触媒として硫酸第一鉄を使用した。酸化剤は過酸化水素/テトラクロロエチレンのモル比が1:1になるように添加され、金属触媒は酸化剤に対して1/100当量となるように添加された。

【0029】実験には平均濁度5.2度、平均TOC2.9mg/lの琵琶湖水に、テトラクロロエチレンを濃度1.5mg/lになるように添加して調製した人工廃水を用いた。反応塔2の処理水量は4m<sup>3</sup>/dayとした。この膜処理水を反応塔中のスプレーノズル3で分散化させ反応塔中のオゾンガスと接触させた。反応塔2の運転は、オゾン注入率3.6mg/lで行った。オゾン注入率(Applied Ozone Dosage: D)は次式により算出した。

$$【0030】D(mgO_3/l) = C_i \times (Q_g/Q_L)$$

ここで、

$C_i$ : 注入ガスオゾン濃度(mg/l)

$Q_g$ : ガス流量(l/min)

$Q_L$ : 液流量(l/min)

注入ガスオゾン濃度  $C_i=5$ (mg/l)

ガス流量  $Q_g=2$ (l/min)

液流量  $Q_L=2.78$ (l/min)

$D=5 \times (2/2.78)$

$=3.6$ (mg/l)となる。

【0031】また発生器に導入する空気中の湿度は、発生オゾン濃度に影響を与えるため乾燥剤で湿気を十分に除去した。電圧も発生オゾン濃度に影響を与えるため安定器を設置、電圧を安定させ発生オゾン濃度を一定に調節した。

【0032】反応塔下部より回収された処理水のテトラクロロエチレン濃度は約0.03mg/lとなり、水質

汚濁防止法に定められている許容限度 $0.1\text{ mg/l}$ を下回り自然水に放流することが可能であった。また本廃水処理装置によるテトラクロロエチレンの分解率は約 $98\%$ であった。

#### 【0033】比較例1

従来の廃水分解装置を図3に示す。廃水は前処理として平均孔径 $10\text{ nm}$ ポリアクリロニトリル製分離膜11に加圧供給され、濁質成分を除去した後反応槽9に流入させた。流入した廃水中に散気管10により水中にオゾン圧入するディフューザー方式で廃水とオゾンガスを接触させた。反応槽9には廃水の他に酸化剤を酸化剤注入口5から、反応を促進させるための金属触媒水溶液を触媒注入口6からそれぞれ流入させた。廃水の処理量、膜処理条件、オゾン注入率、UVランプ、また酸化剤、金属元素を含有する物質の種類、添加量については実施例1と同様の条件で実験を行った。

【0034】反応槽より回収された処理水のテトラクロロエチレン濃度は $0.13\text{ mg/l}$ であり自然水に放流することは不可能であった。また本廃水処理装置によるテトラクロロエチレンの分解率は約 $91\%$ であった。

#### 【0035】

【発明の効果】廃水処理において、オゾンを含む気体中に廃水を分散させ接触させる反応塔を設置することによって、従来よりも反応塔内での副生成物の生成を抑

制し、廃水の反応塔内の滞留時間を短縮し、処理水中の難分解性物質濃度を放流可能な濃度に下げることができる。さらに反応塔前段において、廃水中の濁質の除去を行った後、難分解性の有害物質を濃縮すれば、より効率的に有害物質の分解を行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の廃水分解装置の一例を示すフロー図である。

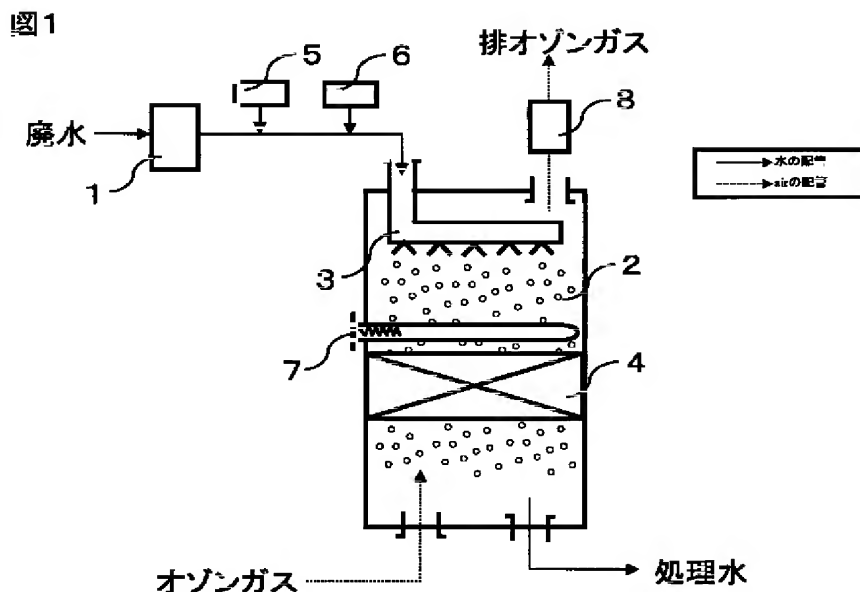
【図2】実施例1の廃水分解装置例を示すフロー図である。

【図3】比較例1の廃水分解装置例を示すフロー図である。

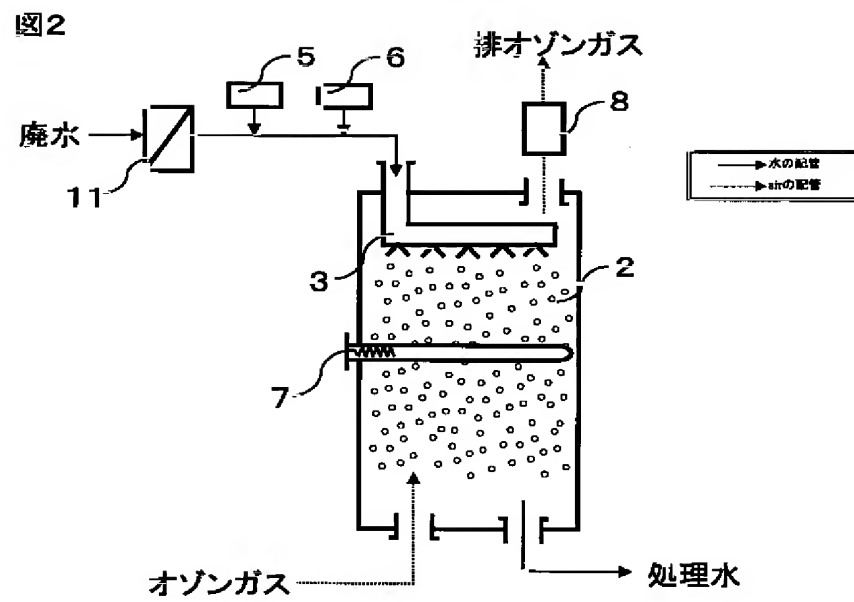
#### 【符号の説明】

- 1：前処理または逆浸透膜モジュール
- 2：反応塔
- 3：スプレーノズル
- 4：充填材
- 5：酸化剤注入口
- 6：触媒注入口
- 7：UVランプ
- 8：排オゾン処理装置
- 9：反応槽
- 10：散気管
- 11：分離膜

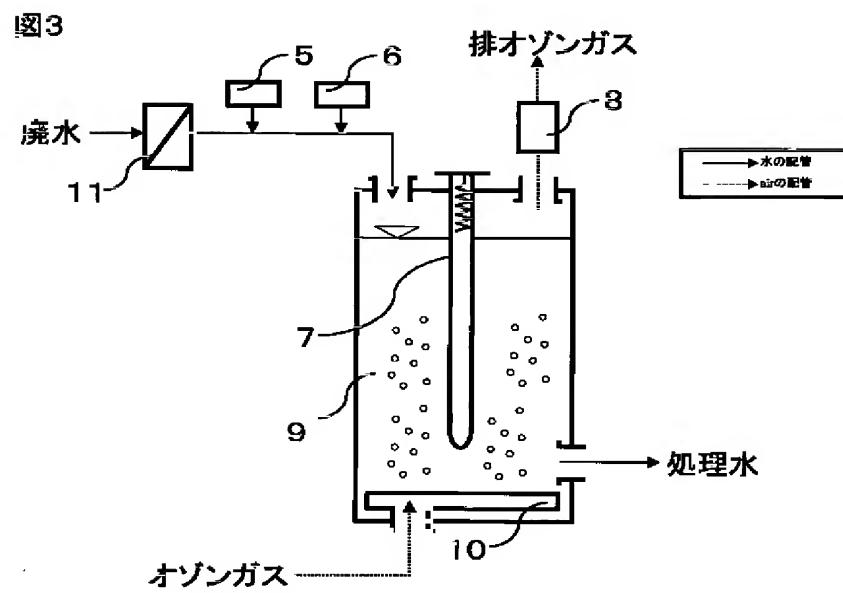
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C O 2 F 1/72		C O 2 F 1/72	Z
	1 0 1		1 0 1
1/76		1/76	A

(72)発明者 佐々木 崇夫  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4D006 GA03 HA01 HA21 HA41 HA61  
HA83 KA72 KB30 MA01 MA02  
MA03 MA04 MB09 MB11 MC03  
MC18 MC22 MC23 MC29 MC39  
MC54 MC62 MC63 PA02 PB08  
PB70  
4D037 AA11 AB11 AB14 BA18 CA03  
CA11  
4D050 AA12 AB13 AB19 BB02 BB06  
BB07 BB09 BB10 BB12 BB13  
BC04 BC09 BD02 CA09  
4G069 BB04A BB08A BB10A BB10B  
BC29A BC31A BC62A BC66A  
BC66B BC67A BC68A BC75A  
BD01A BD06A CA05 CA07  
CA11 CA19